

Rec'd PCT/PTO 18 APR 2005

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

10/531715
REC'D 01 APR 2004
WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 PCT-1-151017	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/IPEA/416)を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO3/13294	国際出願日 (日.月.年) 17.10.2003	優先日 (日.月.年) 17.10.2002	
国際特許分類 (IPC) Int.Cl ⁷ C01B3/38, C01B3/36			
出願人 (氏名又は名称) 東洋ラジエーター株式会社			

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 8 ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 17.10.2003	国際予備審査報告を作成した日 18.03.2004		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 平塚 政宏	4G	9041
電話番号 03-3581-1101 内線 3465			

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-3, 5-8, 10-13, 15-30 ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 4, 4/1, 9, 14, 31 ページ、 04.03.2004 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 2-16, 18-22, 24, 25 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 1, 17, 23 項、 04.03.2004 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-5 ~~ページ~~図、 出願時に提出されたもの
図面 第 ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 ページ/図、 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 ページ、 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

1-25

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲

8, 11, 25

有

請求の範囲

1-7, 9, 10, 12-24

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

1-25

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献

1. JP 6-84537 A (大阪瓦斯株式会社) 1994.03.25
2. JP 8-138703 A (大阪瓦斯株式会社) 1996.05.31
3. JP 2002-53306 A (パプコック日立株式会社) 2002.02.19
4. JP 2002-160904 A (トヨタ自動車株式会社) 2002.06.04
5. JP 2001-192201 A (株式会社日本ケミカル・プラント・コンサルタント) 2001.07.17
6. JP 2001-223017 A (トヨタ自動車株式会社) 2001.08.17

説明

- ・請求の範囲1, 2(進歩性なし)
水蒸気改質システムにおいて、吸引混合によりガス混合物を得ることは文献1, 2にも記載のように周知である。燃料電池発電部で発生する水蒸気の代わりに、専用の水蒸気発生手段を設けて安定的な供給を図ることは、設計的事項である。
そして、係る事項を自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム(文献3にも記載のように周知である)に考慮してみることは、当業者が容易になし得たことである。
- ・請求の範囲3(進歩性なし)
前記に加えて、一酸化炭素を酸化低減する手段を設けることは、文献3, 4を示すまでもなく周知である。
- ・請求の範囲4-7(進歩性なし)
前記に加えて、熱交換により改質ガス、燃焼排ガス又は水蒸気の顕熱を利用することは、常套手段である。
- ・請求の範囲8
自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムにおいて、余剰水蒸気による熱媒体の加熱を所載のように特定することは、いずれの文献にも記載がなく、当業者において自明のものとも云えない。
- ・請求の範囲9, 10(進歩性なし)
前記に加えて、改質ガスを燃料電池に供給し、アノード排ガスを再利用することは、常套手段であり、当業者において自明である。

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V 欄の続き

・請求の範囲 1 1

自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムにおいて、アノード排ガスの再利用形態を所載のように特定することは、いずれの引用文献にも記載がなく、当業者において自明のものとも云えない。

・請求の範囲 1 2 - 1 6 (進歩性なし)

前記に加えて、改質手段を所載のような構造とすることは、文献 5 に記載されており、当業者が容易になし得たことである。

・請求の範囲 1 7, 1 8 (進歩性なし)

水蒸気改質システムにおいて、改質ガスを燃料電池に供給し、アノード排ガスを原料ガスとして再利用することは、文献 2, 4, 6 にも記載されるように周知であり、係る事項を自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムに考慮してみることは、当業者が容易になし得たことである。

・請求の範囲 1 9, 2 0 (進歩性なし)

前記に加えて、吸引混合によりガス混合物を得ることは文献 1, 2 にも記載されるように周知であり、係る事項を水蒸気発生手段の燃焼部に考慮してみることは、当業者が容易になし得たことである。

・請求の範囲 2 1, 2 2 (進歩性なし)

アノード排ガスの供給量を制御することは文献 4 に記載されるように公知であり、係る事項を発生水蒸気の圧力変化に応じて適用することは、当業者が容易になし得たことである。

・請求の範囲 2 3, 2 4 (進歩性なし)

水蒸気改質システムにおいて、シフト触媒層に熱交換手段を設けることは文献 3, 5 に記載されるように周知であり、係る事項を自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムに考慮してみることは、当業者が容易になし得たことである。

・請求の範囲 2 5

自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムにおいて、アノード排ガスの再利用形態を所載のように特定することは、いずれの引用文献にも記載がなく、当業者において自明のものとも云えない。

改質手段に供給する原料—水蒸気混合物を特別な動力装置を用いることなく効率よく生成するシステムを提供することである。

さらに本発明の目的は、自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、水蒸気発生手段に燃料—空気混合物を供給して改質に用いる水蒸気を高い発生効率で生成するシステムを提供することである。

さらに本発明の目的は、自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、高いシステム熱効率を達成したシステムを提供することである。

さらに本発明の目的は自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、コンパクトで改質効率の高い改質手段を有するシステムを提供することである。

10 さらに本発明の目的は、自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、生成する改質ガスを燃料電池に供給する場合、燃料電池から排出する水素を含有するアノード排ガスを改質の原料ガスとしてリサイクルするシステムを提供することである。

さらに本発明の目的は、自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、余剰水蒸気が生成した場合、それを有効に熱回収するシステムを提供することである。

15 さらに本発明の目的は、自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、CO含有量を低減した改質ガスを生成するシステムを提供することである。

発明の開示

前記課題を解決する本発明に係る第1の発明は、原料ガスを酸素の存在下に自己酸化し水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムである。そして本システムは、燃焼用の空気と燃料を混合して得られた空気—燃料混合物を燃焼する燃焼部2aを含み、該燃焼部2aで発生した燃焼ガスで水を加熱し水蒸気を発生させる水蒸気発生手段2と、水蒸気発生手

段

する熱交換手段 1 2 を含めることができる。このようにするとシステムのコンパクト化の達成率がより大きくなる。

前記課題を解決する本発明に係る第 2 の発明は、原料ガスを酸素の存在下に自己酸化し水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部
 5 加熱型水蒸気改質システムである。そして本システムは、原料ガスと水蒸気発生手段により発生した水蒸気を混合して原料－水蒸気混合物を得る混合手段 1 2 3 と、原料－水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸化し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質手段 1 を備え、

10 前記改質ガスは燃料電池に供給され、燃料電池から排出するアノード排ガスの少なくとも一部を前記原料ガスとして供給するリサイクル手段 1 2 2 を設けたことを特徴とする。

このようにアノード排ガスのリサイクル手段 1 2 2 を設けると、余剰のアノード排ガスを有効活用できる。またアノード排ガス中の N_2 、 CO_2 により改質ガス中の水素
 15 濃度が薄められて、メタン等の水素転化率を高めることができる。さらに燃料電池本体に必要以上の水素量を供給することが可能になるので、燃料電池内を流れる改質ガスの流速を高くできる。燃料電池内の流速が高くなると該部分に生成する水滴を吹き飛ばして電極に水膜が形成されて発電効率が低下することを防止できる。

上記システムにおいて、前記混合手段 1 2 3 は水蒸気流中に原料ガスを吸引して原料
 20 料－水蒸気混合物を得る第 1 の吸引混合手段 4 により構成され、その第 1 の吸引混合手段 4 に前記アノード排ガスが吸引されるように構成できる。このように混合手段 1 2 3 として第 1 の吸引混合手段 4 を用いると、同じ手段で他の原料とアノード排ガスを同時に水蒸気と混合できる。また他の原料とアノード排ガスを選択的に水蒸気と混

U (中央演算装置)、オペレーションシステム (OS) や制御プログラムを格納した ROM や RAM 等の記憶部、キーボードやマウス、もしくは操作盤などの入力部などにより構成され、さらに必要に応じてディスプレイやプリンタ等が附加される。なお制御手段 14 を本システムが収容されるパッケージ構造 80 から離れた場所に設置

5 し、通信回線を利用して前記流量調整弁等を制御することもできる。

燃焼部 2a には燃焼排ガスを排出する配管 113 が接続され、その配管 113 は熱交換手段 13 を経て配管 114 に連通し、その配管 114 の先端部は外部に開口する。熱交換手段 13 には燃料電池のアノード排ガス等のガス燃料や液体燃料を供給する配管 101a が接続され、配管 101a は熱交換手段 13 を経て配管 101 に連通し、

10 その配管 101 の先端部は第 2 の吸引混合手段 6 に接続される。

燃焼部 2a にはさらに配管 112 が接続される。配管 112 は流量調整弁 34 を介して加圧空気供給系 7 から延長する配管 102 に連通する。配管 112 から供給される空気は燃焼部 2a の運転開始時などにおけるパージ用空気および／または燃焼部 2a の燃焼温度調節用として利用される。すなわち運転開始信号により、制御手段 14 から流量調整弁 34 を開ける制御信号が設定された時間だけ出力され、それによつて燃焼部 2a 内部がパージされる。また、燃焼部 2a の燃焼温度が所定値以下になるように予め設定された量の空気が供給される。

貯留タンクを有する原料供給系 8 から延長する原料ガス供給用の配管 111 は脱硫手段 9 の入口側に接続され、脱硫手段 9 の出口側には脱硫された原料ガスが流出する配管 103 が接続される。配管 103 には遠隔操作可能な流量調整弁 31 が設けられ、流量調整弁 31 の下流側は前記熱交換手段 13 を経て配管 108a に連通し、配管 108a の先端部は第 1 の吸引混合手段 4 に接続される。なお図示の熱交換手段 13 は 3 流体式の熱交換器を使用しているが、燃焼排ガスの熱交換配管を有する 2 流体

要とする水蒸気の消費量も減少する。しかし水蒸気発生手段 2 で発生する水蒸気量が一定であると、水蒸気消費量の減少により水蒸気圧が上昇する。この水蒸気圧の上昇は圧力検出手段 4 1 で検出され、その検出値を受けた制御手段 1 4 は燃焼部 2 a へのアノード排ガスの供給量が減少するように流量調整手段 1 0 1 b の開度を小さくする。それとともに、制御手段 1 4 は混合手段 1 2 3 へのアノード排ガスの供給量が増加するようにその流量調整手段 1 2 2 a の開度を大きくする。なおアノード排ガスを燃焼部 2 a に供給していない場合には、制御手段 1 4 は混合手段 1 2 3 へのアノード排ガスの供給量を増加させる制御のみ行うことができる。

このようなアノード排ガスのリサイクル手段 1 2 2 を設けると、余剰のアノード排ガスを有効活用できる。またアノード排ガス中の N_2 、 CO_2 により改質ガス中の水素濃度が薄められて、メタン等の水素転化率を高めることができる。さらに燃料電池本体に必要以上の水素量を供給することが可能になるので、燃料電池内を流れる改質ガスの流速を高めることができる。燃料電池内の流速が高くなると該部分に生成する水滴を吹き飛ばして電極に水膜が形成されて発電効率が低下することを防止できる。

燃焼用の空気と燃料を混合して得られた空気-燃料混合物を燃焼する燃焼部 2 a

水蒸気発生手段 2 からの水蒸気流中に原料ガスを吸引して原料－水蒸気混合物を得る第 1 の吸引混合手段 4 と、

10 し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質手段1と、

2. 請求項1において、

15 混合手段6を設けたことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

改質手段 1 で生成した改質ガスに含まれる一酸化炭素ガスを酸化して低減する C
O 低減手段 3 を設けたことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

20 前記燃焼部 2 a から排出する燃焼排ガスで前記燃料、原料ガスおよび他の熱媒体の少なくとも 1 つを予熱もしくは加熱する熱交換手段 1 3 を有することを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

補正された用紙(条約第34条)

14. 請求項12において、

前記複数の隔壁62bは前記原料供給部68および前記排出部69側の端部が互いに連結された固定端になっており、それと反対側の端部は互いに連結されていない自由端になっていることを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

5 15. 請求項12において、

前記改質手段1、前記水蒸気発生手段2および第1の吸引混合手段4が一体的なパッケージ構造になっていることを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

16. 請求項15において、

10 前記パッケージ構造には、さらに改質手段1に供給する酸化用の酸素含有ガスおよび/又は水蒸気発生手段2に供給する燃焼用の空気を予熱する熱交換手段12を含めたことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

17. (補正後) 請求項1において、

前記改質ガスは燃料電池300に供給され、

15 燃料電池300から排出するアノード排ガスの少なくとも一部を前記原料ガスとして供給するリサイクル手段122を設けたことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

23. (補正後) 請求項1において、

前記改質ガスは燃料電池300に供給され、燃料電池300から排出するアノード排ガスは前記水蒸気発生手段2の燃料および／又は前記原料ガスとして供給され、

前記改質手段1は少なくとも水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層

5 72aとシフト触媒層72eを備え、

前記シフト触媒層72e中に燃料電池300から排出するアノード排ガスを予熱する熱交換手段121を設けたことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

24. 請求項23において、

10 前記改質手段1は、伝熱性の隔壁62bで仕切られた第1反応室61aと第2反応室62aを有し、

第1反応室61aにはその一方の端部に原料－水蒸気混合物を供給する原料供給部68、他方の端部に排出部68aをそれぞれ設けると共に、その内部に水蒸気改質触媒層71aを充填し、

15 第2反応室62aにはその一方の端部に第1反応室61aの排出部68aに連通する原料供給部69aおよび酸素含有ガス導入部63、他方の端部に排出部69をそれぞれ設けると共に、その内部の供給部69a側に水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合